

*english abstract***Making oleophilic, buoyant, flowing, absorbent cellulosic granules capable of e.g. mopping-up oil spills on water**

Patent number: DE19757071
Publication date: 1999-06-24
Inventor: NAUNDORF WOLFGANG PROF DR ING (DE);
WOLLENBERG RALF DR ING (DE); TROMMER
DIETMAR DR ING (DE); KUSCHEL MARIO DIPL ING
(DE)
Applicant: TU BERGAKADEMIE FREIBERG (DE)
Classification:
- **International:** C08L93/00; C08L91/06; C08L97/00; C09K3/32;
C08J5/00; B01J20/24
- **European:** C08L97/02; C09K3/32
Application number: DE19971057071 19971220
Priority number(s): DE19971057071 19971220

Report a data error here**Abstract of DE19757071**

Moist fibrous material with 0.5%-25% resin and/or wax is comminuted. The feedstock is first compressed to a plug and internal pressure is raised to 60 bar. Rapid heating reaches 75 deg C, preferably 100 deg C. The process chamber is evacuated. Comminution follows, exerting shear stresses. Freshly-exposed surfaces, are pressure-coated with softened, partially-hydrated hydrophobic materials. The coating is rendered stable and homogenous by suitable machines, loosening up the product and drying to water content below 25%, preferably 15% or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1

DE 197 57 071 A1

27

Beschreibung

Zur Herstellung von hydrophobierten spänigen Produkten aus nachwachsenden und/oder bio-stämmigen Rohstoffen, die schüttbar sowie leicht und gut schwimmfähig sein sollen, ist es erforderlich, daß die Oberflächen der Späne vollständig und dünn mit einem Hydrophobierungsstoff beschichtet werden, damit das Wasser nicht in die durch die Zerkleinerung geöffneten inneren Poren der Pflanzenprodukte eindringen kann. Die spänigen Stoffe müssen zudem zur Erlangung einer guten Schwimmfähigkeit auf einen niedrigen Feuchtegehalt getrocknet sein, damit im Inneren der Späne ein hinreichend großes luft- bzw. gasgefülltes Porenvolumen besteht, das durch die äußere hydrophobe Schutzschicht auch dann erhalten bleibt, wenn die Späne längere Zeit mit dem Wasser in Kontakt kommen.

Die Einsatzgebiete für die hydrophobierten spänigen Produkte erweitern sich wenn die Schutzschicht so fest und resistent ist, daß ihre Schutzwirkung auch bei langer Einwirkdauer von Wasser, bei erhöhter mechanischer Beanspruchung und/oder bei Erwärmung vollständig erhalten bleibt. Außerdem ist in bestimmten Fällen eine hohe Affinität gegenüber Ölen und Fetten erwünscht. Das setzt voraus, daß die Schutzschicht in sich sehr fest ist, eine erhöhte Thermostabilität besitzt und einen besonders festen und unter Einsatzbedingungen auch stabil bleibenden Adhäsionsverbund mit der Oberfläche der nachwachsenden Rohstoffe ausbildet.

Die Herstellung von hochwertigen hydrophobierten und gut schwimmfähigen spänigen Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen ist schwierig und/oder verfahrenstechnisch aufwendig. Aus diesem Grunde gelingt es häufig nicht, die vielfältigen Ansprüche der unterschiedlichen Anwendungsfälle zu erfüllen.

Zu den wichtigsten Schwierigkeiten gehört die gleichmäßige Verteilung der Hydrophobierungsstoffe in dünner, stabiler und geschlossener Schicht auf die große und stark aufgeraute Oberfläche der zu Spänen zerkleinerten nachwachsenden Rohstoffe. Diese Schwierigkeit wird dadurch zu umgehen versucht, daß für die Hydrophobierung dünnflüssige Öle oder Dispersionen verwendet werden die versprühbar sind oder als Tauchflüssigkeit zum Einsatz kommen. Insbesondere bei den Sprühverfahren bleibt die Gefahr bestehen, daß die Beschichtung wegen der diskreten Tropfenverteilung und/oder dem sofortigen Aufsaugen der Tropfen durch den porösen Stoff unvollkommen bleibt. Beim Versprühen von größeren Mengen an Hydrophobierungsstoffen oder bei den Tauchverfahren muß damit gerechnet werden, daß die dünnflüssigen Hydrophobierungsstoffe zu tief in das Innere der Späne eindringen, wodurch ihre Schwimmfähigkeit beeinträchtigt wird oder ganz verloren geht. Die unnütz verbrauchten Hydrophobierungsstoffe verursachen zudem hohe Kosten. Weitere Nachteile der dünnflüssigen Hydrophobierungsstoffe sind ihre geringe Haft- und/oder Thermostabilität. Außerdem werden beim Einsatz dünnflüssiger Substanzen die Schütt- und Lagereigenschaften der Späne durch partielle Verklumpung beeinträchtigt.

Die Qualität der hydrophobierend wirkenden Schutzschicht kann hinsichtlich Festigkeit, Thermostabilität, Resistenz und Haftverhalten deutlich verbessert werden, wenn als Hydrophobierungsstoffe Wachse und/oder Harze mit hohen Erweichungspunkten von größer/gleich 60°C zum Einsatz kommen. Diese Stoffe erlangen aber erst bei hohen Temperaturen von zumeist über 75°C die für die Verteilung notwendige Dünnflüssigkeit. Die heißflüssigen Wachse und/oder Harze haben den Nachteil, daß sie nur mit hohem Aufwand und mit unzureichend disperser Verteilung versprühbar sind. Außerdem haben die genannten Stoffe den Nach-

teil daß sie bei der Verteilung im heißflüssigen Zustand mit den zumeist hydrophilen sowie wasserhaltigen nachwachsenden Rohstoffen nur einen mäßig festen Adhäsionsverbund ausbilden. Das liegt vor allem darin begründet, daß sie im heißflüssigen Zustand mit Temperaturen von größtenteils nahe oder über 100°C beim Kontakt mit den feuchten Spänen durch die spontane Wasserdampfbildung versprühen oder stark aufschäumen, so daß eine homogene und stabile Beschichtung der Späne nicht möglich ist. Eine vorherige Trocknung der Späne auf niedrige Wassergehalte kommt nicht in Betracht, weil dann der heißflüssige Hydrophobierungsstoff zu tief in das innere Volumen der Späne eindringen würde.

Die Oberfläche der spänigen Produkte wird bekanntlich selbst dann nicht vollständig mit einer dünnen Schicht aus Hydrophobierungsstoffen beschichtet, wenn die Späne mit dünnflüssigen Wachsen oder Ölen besprüht werden und die Späne zusätzlich in eine turbulente Mischbewegung versetzt werden. Die genannten Nachteile treffen zum Beispiel für den in der DE-DS 32 27 749 benannten Verfahrensvorschlag zu, bei dem ein fasriges Material mit einem flüssigen oder in Lösung befindlichen Hydrophobierungsmittel imprägniert wird.

Eine weitere bekannte Variante zur Herstellung von versprühbaren Substanzen aus viskosen oder bei Raumtemperatur festen Hydrophobierungsstoffen ist ihre Auflösung mit Lösungsmitteln. Der wichtigste Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Aufwand für die Rückgewinnung der Lösungsmittel. Der Einsatz von Lösungsmitteln ist zudem wegen der Umweltbelastung und/oder der Stoffverträglichkeit teilweise nur eingeschränkt möglich oder nicht mehr zulässig.

In der DE-OS 195 32 538 wird ein Verfahren vorgeschlagen, nach dem die Herstellung von stabilen, wäßrigen Wachs- und Harzsuspensionen auch ohne Einsatz von Lösungsmitteln und Tensiden gelingt. In der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 751.0 wird die Anwendung dieser Suspensionen zur Hydrophobierung von pflanzlichen Faserstoffen beschrieben. Dabei wird so vorgegangen, daß die tensidfreie Harzsuspension mit vorher zerkleinerten und mit Wasser gesättigten Spänen oder Fasern vermischt wird. Das Mischgut wird anschließend getrocknet, wobei die Harzpartikel unterstützt durch partiellen Schmelzfluß auf den Spänoberflächen fixiert werden. Das zu Beginn der Trocknung die Spänehöhlräume ausfüllende Wasser und/oder der bei der Trocknung ausströmende Dampf verhindern, daß das Harz in die Poren eindringt. Der wichtigste Nachteil des Verfahrens ist der hohe technologische Aufwand für den vielstufigen Prozeß, bestehend aus der Zerkleinerung der nachwachsenden Rohstoffe auf hohe Feinheit, der gesonderten Herstellung der Harz- oder Wachsuspensionen durch Naßaufschlußmahlung mit Schwingmühlen, dem intensiven Mischprozeß und der Trocknung der beschichteten Späne. Des weiteren ist die Harz- und/oder Wachsschicht nicht gleichmäßig und vollständig geschlossen, weil die Hydrophobierungsstoffe in der Suspension noch als Partikel vorliegen.

In der Patentanmeldung DE 196 28 751.0 wird zudem vorgeschlagen, daß die Verteilung und die Anhaftung der Harzpartikel auf der Oberfläche der Holzspäne durch gemeinsame Mahlung von Harz und von vorher zu Spänen zerkleinertem Holz mit Schwingmühlen realisiert wird. Die wichtigsten Nachteile dieses Verfahrensvorschlages sind der hohe technologische Aufwand für den vielstufigen Prozeß, die zusätzliche Zerkleinerung des Holzes in der Schwingmühle sowie die Verringerung des Porenvolumens in den Holzspänen durch die länger anhaltende schlagende Verdichtung in der Schwingmühle. Trotz des intensiven Mahlprozesses bleibt der Verteilungsgrad des Harzes in Form von

Partikelnestern unbefriedigend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren mit geringem technologischen Aufwand zu entwickeln, das die Herstellung von hydrophobierten, lose schüttbaren und gut schwimmfähigen spänigen Produkten aus nachwachsenden oder bio-stämmigen Rohstoffen einsteils und Harzen und Wachsen mit hohen Schmelzpunkten von größer/gleich 60°C andererseits ermöglicht und bei dem der Schmelzfluß dieser erst bei hohen Temperaturen heißflüssig werdenden Hydrophobierungsstoffe für die geschlossene Oberflächenbeschichtung der Späne in dünner Schicht selbst dann möglich ist, wenn die nachwachsenden Rohstoffe einen hohen Wassergehalt haben und deutlich erkennbar oberflächenfeucht sind. Weitere Ziele der Erfindung sind:

- Besonders fester Adhäsionsverbund zwischen den in dünner Schicht verteilten Hydrophobierungsstoffen und der Oberfläche der Späne.
- Hohe Resistenz der Hydrophobierungsschicht gegenüber mechanischer, chemischer, biologischer und thermischer Beanspruchung.
- Gewinnung eines losen, leichten, gut schütt- und lagerbaren spänigen Produktes mit guter Schwimmfähigkeit.
- Einsetzbar für viele unterschiedliche Anwendungsfälle.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Zerkleinerung der feuchten nachwachsenden und/oder bio-stämmigen Rohstoffe zu Spänen und die Verteilung der Hydrophobierungsstoffe in dünner und geschlossener Schicht auf die Oberfläche der Späne gleichzeitig in einer Maschine durchgeführt wird, die die notwendigen erfindungsgemäßen Prozeßbedingungen gewährleistet. Die notwendigen Prozeßbedingungen bestehen erfindungsgemäß darin, daß es eine Maschine sein muß, in der das Aufgabegut sehr schnell zu einem dichten Gutpfropfen verdichtet wird, bei der sich im aktiven Prozeßraum ein hoher Innendruck von teilweise bis über 60 bar aufbaut und das Gut sofort durch die intensive mechanische Beanspruchung eine Aufheizung auf Temperaturen von mindestens 75°C und vorzugsweise von nahe oder über 100°C erfährt sowie die Zerkleinerung des Gutes dominierend durch besonders intensive Scherbeanspruchung erfolgt.

Die nachwachsenden Rohstoffe werden in Form von groben Hackschnitzeln und Spänen bzw. als grobes Häckselgut eingesetzt. Geeignete Rohstoffe sind Hölzer, unterschiedliche Stroharten, Fasertorfe, Schilfe, Papiere, Kartonagen, Pappen, Gräser, Bagasse, Hydrolyselignin u. a. m. Das relativ grobe Aufgabegut in Form von Hackschnitzeln oder Häcksel begünstigt durch den erhöhten Zerkleinerungswiderstand die Ausbildung des erhöhten Innendruckes in der Maschine und die Selbstaufwärmung des Gutes auf hohe Temperaturen.

Wichtig ist weiterhin, daß die nachwachsenden Rohstoffe einen hohen Feuchtegehalt haben und vorzugsweise der Sättigungswassergehalt leicht überschritten wird. Der hohe Wassergehalt begünstigt unter den Bedingungen der Erwärmung und der intensiven Scherbeanspruchung die Zerkleinerung zu den gewünschten dünnen und fasrigen Spänen. Außerdem ist der hohe Wasseranteil erforderlich, damit sich durch die Aufweichung des Holzes zu einer pfropfenbildenden Masse der Innendruck in der Maschine aufbauen kann. Das Wasser und der entstehende Wasserdampf werden zudem als Hilfsmittel für die schnelle und durchgängige Aufheizung des Stoffgemisches in der aktiven Zerkleinerungszone der Maschine benötigt. Das Wasser zeichnet sich bekanntlich durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit und den in-

tensiven Wärmetransport durch Dampfdiffusion aus.

Für die Hydrophobierung werden Harze und/oder Wachse mit hohen Erweichungspunkten von größer/gleich 60°C verwendet, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres hohen Erweichungspunktes befähigt sind, eine in sich feste, resistente und relativ thermostabile Schutzschicht zu bilden, die auch bei längerer Lagerung der Späne nicht zur Verklebung neigt. Außerdem haben die benannten Stoffe auch dann eine stark hydrophobierende Wirkung, wenn die Schichtdicke der Hydrophobierungsstoffe sehr dünn ist. Geeignete Produkte sind z. B. natürliche Harze und Wachse, Montanharz und Montanwachs oder montanwachs- und montanharzreiche Produkte, wenn sie den erforderlichen hohen Erweichungspunkt von gleich oder vorzugsweise größer 60°C haben und bei diesen oder bei noch höheren Temperaturen die für eine schnelle Verteilung in dünner Schicht erforderliche Dünnschichtigkeit erlangen. Die Stoffe können allein oder in geeigneter Stoffkombination in Form von feinkörnigen Produkten, Suspensionen oder Schmelzen, z. B. über eine Vormischstufe zum Einsatz gebracht werden. Der Anteil der Hydrophobierungsstoffe wird allein durch die notwendigen Einsatzzeigenschaften bestimmt. Er kann beliebig in Bereichen zwischen etwa 0,5 bis 25 Masse-Prozent, bezogen auf die feuchte Biomasse, variiert werden.

Unter den genannten erfindungsgemäßen Prozeßbedingungen wird das sonst übliche Verspritzen und Aufschäumen der erst bei hohen Temperaturen heißflüssig werdenden Harze und/oder Wachse beim Kontakt mit dem Wasser der feuchten nachwachsenden Rohstoffe und mit dem durch die Erwärmung entstehenden Wasserdampf verhindert, weil die Zerkleinerungs- und Verteilungsvorgänge gleichzeitig in einem Raum ablaufen, der vollständig mit einem dichten Gutpfropfen ausgefüllt ist, in dem zudem ein innerer Überdruck besteht und in dem die Gutteilchen innerhalb des dichten Gutpfropfens äußerst intensiven Scherbeanspruchungen und Relativbewegungen untereinander ausgesetzt sind. Unter diesen Dichtstrombedingungen ist das für die Beschichtung hinderliche Verspritzen und Ausschäumen der Hydrophobierungsstoffe nicht möglich. Die hohe Mobilität der heißflüssig werdenden Hydrophobierungsstoffe, die durch das Wasser und den Dampf wesentlich verstärkt wird, kann vielmehr für eine bestmögliche Verteilung in dünner Schicht genutzt werden. Das Wasser bzw. der Wasserdampf wirkt dabei wie ein Verteilungs- und Dispergierhilfsmittel. Ein weiterer wichtiger Effekt der genannten Prozeßbedingungen im Zerkleinerungs- und Verteilungsraum besteht darin, daß durch den hohen Kontaktdruck in den Grenzonen zwischen den heißflüssigen Hydrophobierungsstoffen und den frisch entstehenden feuchten Spänoberflächen ein sehr fester Adhäsionsverband erzwungen wird, der in einem offenen System z. B. eines Mischers nicht entstehen könnte. Der hohe Kontaktdruck ergibt sich aus dem inneren Überdruck und durch die enorme mechanische Belastung während der Scherbeanspruchung. Durch die Scherbeanspruchung werden die Hydrophobierungsstoffe verschmierend verteilt. Für die Ausbildung des festen Adhäsionsverbandes ist zudem förderlich, daß die heißflüssig gewordenen Hydrophobierungsstoffe unter den genannten und länger einwirkenden Druck- und Temperaturbedingungen in einem wäbrigen Milieu in besonderer Weise dispergiert und dabei auch partiell hydratisiert werden. Gleichzeitig verhindert das Wasser in den vollständig gefüllten Poren, daß der heißflüssig gewordene und stark dispergierte Hydrophobierungsstoff zu tief in das Innere der Späne eindringt. Auf diese Weise entsteht eine dünne, geschlossene und besonders fest haftende äußere Schutzschicht aus den verwendeten Hydrophobierungsstoffen.

Für die Ausbildung des besonders festen Adhäsionsverbundes zwischen den Spänoberflächen und den Hydrophobierungsstoffen ist zudem von entscheidender Bedeutung, daß die Hydrophobierungsstoffe durch den gleichzeitigen Ablauf der Zerkleinerungs- und Verteilungsprozesse immer mit frisch erzeugten und besonders bindungsfähigen Spänoberflächen in Kontakt kommen. Außerdem sind Luft und Gase durch den Überdruck und durch die Wasserdampfbildung nahezu vollständig aus dem Prozeßraum verdrängt, so daß sich keine für den Adhäsionsverbund negativen gasförmigen Adsorptionsschichten auf den Spänoberflächen ausbilden können. Hinzu kommt, daß Hydrophobierungsstoffe ausgewählt werden, die unter den genannten Prozeßbedingungen in der Zerkleinerungs- und Verteilungsmaschine sowie nach der Trocknung und Kühlung mit den nachwachsenden Rohstoffen einen besonders festen Adhäsionsverbund ausbilden.

Für die Realisierung der benannten Prozeßbedingungen sind zum Beispiel die handelsüblichen Doppelschneckenzerfaserungsmaschinen geeignet. Bei diesen Maschinen wird das aufgegebene Gut durch zwei parallel angeordnete gegenläufig rotierende und ineinandergreifende Schnecken verdichtet und mit hohen Scherkräften zerkleinert. Durch die gegenläufige Rotation der Schnecken entstehen zwischen den Flanken der Schneckenwellen Kammern mit sich stetig verändernden Volumina. Die sich in diesen Kammern befindlichen Stoffe sind ständig wechselnden Druck-Scherbelastungen ausgesetzt. Des weiteren wird der Gutaustritt aus der Doppelschneckenzerfaserungsmaschine durch gezielte Verstellung eines Drosselorgans so behindert, daß der Aufbau eines erhöhten Innendruckes bis teilweise über 60 bar im Prozeßraum möglich wird. Das Rohstoffgemisch aus den feuchten nachwachsenden Rohstoffen und den benannten Hydrophobierungsstoffen wird im Prozeßraum dieser Maschine auf durchschnittliche Temperaturen von mindestens 75°C und meistens auf Temperaturen von etwa 100°C erhitzt. Die Temperaturen in den Mikrobereichen der Bruchbildung und der Beschichtung mit dem Hydrophobierungsstoff übersteigen dabei den Wert von 100°C deutlich.

Die nachwachsenden und/oder bio-stämmigen Rohstoffe werden unter den genannten Bedingungen zum überwiegenden Teil in dünn-fasrige Späne überführt.

Das Austragsgut der Doppelschneckenzerfaserungsmaschine ist ein heißes schmieriges und stärker verdichtetes Gut mit hoher Oberflächenfeuchte. Es muß – danach getrocknet und gekühlt werden. Dabei muß verhindert werden, daß die Verklumpung der Fasern erhalten bleibt und bei der Trocknung verfestigt wird, weil unter diesen Bedingungen die notwendige gleichmäßige Trocknung aller Fasern auf niedrige Wassergehalte nicht möglich ist und zudem die Hydrophobierungsschichten bei der Zerkleinerung erst nach der Trocknung und Kühlung zu stark beschädigt würden. Das verklumpte feuchte Gut muß vor und/oder während der Trocknung und ggf. nach der Kühlung durch geeignete Auflockerungsmaßnahmen schonend in ein aufgelockertes späniges Gut überführt werden, weil im feuchten und/oder warmen Zustand der Auflockerungsprozeß noch schonend und ohne abträgliche Beschädigung der hydrophoben Schutzschichten möglich ist. Des weiteren bewirkt die allseitige Umströmung der Faseroberflächen durch das Trocknungsmittel eine weitere Vergleichmäßigung der Hydrophobierungsstoffe in dünner und geschlossener Schicht.

Ein leichtes, schüttbares und gut schwimmfähiges Gut wird dann erhalten, wenn die Feuchtigkeit zum überwiegenden Teil bis auf relative Wassergehalte von mindestens kleiner/gleich 25% und vorzugsweise kleiner/gleich 15% abgetrocknet wird, damit im Inneren der Späne ein hohes gasgefülltes und durch die äußere Schutzhülle vor Wasserzutritt

geschütztes Porenvolumen entsteht. Außerdem stellen sich bei der Trocknung erst nach Erreichen von niedrigen Wassergehalten die notwendigen hohen Oberflächentemperaturen ein, die die Verteilung der Hydrophobierungsstoffe begünstigen und die adhäsive Bindung an die Späne zusätzlich verstärken.

Bei der Trocknung wird durch den aus den Poren strömenden Dampf und durch den Einsatz der hochmolekularen Harze und/oder Wachse verhindert, daß die Hydrophobierungsstoffe zu tief in das frei werdende Porenvolumen der Späne eindringen. Der hohe Erweichungspunkt verhindert zudem eine Verklebung bei der Lagerung.

Das Verfahren zeichnet sich durch geringen technologischen Aufwand aus, weil die wichtigsten Einzelprozesse mit einer Maschine gleichzeitig realisiert werden. Die Hydrophobierungsstoffe können sogar als feinkörniges Gut zum Einsatz gebracht werden. Das Verfahren bietet durch die speziellen Prozeßbedingungen in der Zerkleinerungs- und Verteilungsmaschine zudem den Vorteil, daß die Anteile der Hydrophobierungsstoffe bei Bedarf in sehr weiten Bereichen von etwa 0,5 bis 25% variiert werden können und auch die sehr hohen Anteile von 10 bis 25% bezogen auf die feuchte Biomasse, ohne Schwierigkeiten gleichmäßig auf die Gutoberflächen verteilt werden können. Des weiteren wird unter den speziellen Verfahrensbedingungen erreicht, daß sogar beim Einsatz von Hydrophobierungsstoffen mit hohen Erweichungspunkten von größer/gleich 60°C hohe Hydrophobierungseffekte erreicht werden können.

Das hydrophobierte spänige Produkt ist als Ölsammler zur Entfernung von auf Gewässeroberflächen schwimmenden Ölfilmen geeignet, wie es in der Erfindungsanmeldung AZ 196 28 751.0 beschrieben ist. Es kann zum Beispiel auch als Schwimmgut auf Wasseroberflächen, als Faserstoff für die Bewehrung von Produkten, für die Herstellung von Preßformteilen mit hoher Wasserbeständigkeit, als Filtermaterial für öl- und fetthaltige Wässer, als fasriger Bindestoff in der Agglomerationstechnik u. a.m. Verwendung finden.

Ausführungsbeispiel

FrISCHE Waldhackschnitzel aus Ast- und Stammholz mit einem Feuchtegehalt von 40–50% und einer Kantenlänge von etwa 4 bis 10 cm werden zum Zwecke der weiteren Wassersättigung in Wasser getaucht. Als Hydrophobierungsmittel wird Montanharz RH60 verwendet, das mit Hilfe einer Schlägermühle auf eine Körnung von etwa $d_d = 1/0$ mm zerkleinert wird. Das körnige Hydrophobierungsmittel und die mit Wasser vollgesaugten und oberflächenfeuchten Waldhackschnitzel werden einem Mischer aufgegeben, in dem eine Vorverteilung der Harzpartikel auf die Hackschnitzeloberfläche erfolgt. Der Mengenanteil an Montanharz beträgt 10%, bezogen auf die Menge der befeuchteten Waldhackschnitzel. Bei der Zerfaserung der Mischung in einer Doppelschneckenmaschine vom Typ MSEK der Firma Lehmann in Jocketa, tritt Eigenerwärmung auf etwa 95°C ein. Durch die hohe Temperatur wird sowohl der zerfasernde Zerkleinerungsprozeß als auch die Verteilung des schmelzenden Montanharzes auf die Oberfläche der entstehenden Fasern begünstigt. Die Doppelschneckenzerfaserungsmaschine erzeugt eine heiße verklumpte, klebrige Faser-masse, die anschließend auf einen Feuchtegehalt von 12% getrocknet wird. Zur Vermeidung von Verklumpungen wird das Faserprodukt vor allem während der Trocknung z. B. mit einem in den Trockner eingebauten Messerkopf zu Einzelfasern aufgelockert. Während der Haupttrocknungsphase bildet sich infolge der Klebrigkeit des Montanharzes erneut eine lockere Agglomeratstruktur, die nach der Abkühlung mit einer Mühle schonend aufgelöst wird. Das Pro-

dukt ist ein loses, schüttfähiges Material, bestehend aus dünnfasrigen Spänen mit einer Länge vorzugsweise 2 bis 5 cm, deren Oberfläche gleichmäßig mit Montanharz beschichtet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydrophoben, lose schützbaren und gut schwimmfähigen spänigen Produkten aus nachwachsenden und/oder biostämmigen Rohstoffen sowie aus Harzen und/oder Wachsen mit hohen Erweichungspunkten von größer/gleich 60°C, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nachwachsenden und/oder bio-stämmigen Rohstoffe im feuchten Zustand, vorzugsweise oberflächenfeucht, gemeinsam mit 0,5 bis 25% der bei hohen Temperaturen erweichenden Harze und/oder Wachse in einer Zerkleinerungs- und Verteilungsmaschine unter komplex wirkenden Prozeßbedingungen, bestehend aus
 - Verdichtung des Aufgabegutes zu einem dichten Gutpfropfen,
 - Ausbildung eines erhöhten inneren Druckes bis teilweise über 60 bar,
 - schnelle Aufheizung des verdichteten Gutes auf Temperaturen von mindestens 75°C und vorzugsweise etwa 100°C,
 - weitgehender Verdränger von Luft und Gasen aus dem Prozeßraum
 - intensive und anhaltende Zerkleinerung des Gutes vorrangig durch scherende Beanspruchung und
 - sofortige Druckbeschichtung der bei der Zerkleinerung frisch entstehenden Gutoberflächen mit dem erweichten und partiell hydratisierten Hydrophobierungsstoffen
 in ein auf der Oberfläche mit den Hydrophobierungsstoffen homogen und stabil beschichtetes Produkt aus fasrigen Spänen überführt werden, aus dem nachfolgend mit geeigneten Maschinen durch Auflockerung und Trocknung auf niedrige relative Wassergehalte von mindestens kleiner/gleich 25% und vorzugsweise kleiner/gleich 15% sowie durch Kühlung ein hydrophobiertes, lose schütt- und lagerbares sowie gut schwimmfähiges Produkt mit erhöhter Thermobeständigkeit entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nachwachsende und/oder bio-stämmige Rohstoffe Hölzer und Stroh unterschiedlicher Art Fasertorfe, Schilfe, Papiere, Pappen, Kartonagen, Baggasse, Hydrolyselignine, Gräser u. a.m. in Form von Hackschnitzeln, groben Spänen oder Häckselgütern allein oder in Kombination zum Einsatz kommen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche Harze und/oder Wachse, Montanharze und/oder Montanwachse bzw. montanharz- und montanwachsreiche Produkte, die sich durch hohe Erweichungspunkte von größer/gleich 60°C auszeichnen, in Form von feinkörnigen Produkten, als Suspensionen oder im heißflüssigem Zustand allein oder in Kombination eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zerkleinerungs- und Verteilungsmaschine handelsübliche Doppelschneckenzerfaserungsmaschinen benutzt werden, wie sie z. B. von der Fa. Lehmann in Jocketa angeboten werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer der Zerkleinerungs- und Verteilungs-

maschine vorgeschalteten Mischstufe eine Vorvermischung der Hydrophobierungsstoffe und der Bio-Rohstoffe vorgenommen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der Zerkleinerungs- und Verteilungsmaschine austretende klebrige und verklumpte Gut vor und/oder während der Trocknung und ggf. auch nach der Kühlung durch schonende Zerkleinerung in ein loses Fasergut überführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das lose, schütt- und lagerbare sowie gut schwimmfähige Produkt zum Beispiel als Ölsammler zur Entfernung von auf Gewässerflächen schwimmenden Ölen und Fetten als Schwimmgut auf Wasseroberflächen, als Faserstoff zur Bewehrung von Gütern, als Rohstoff für die Herstellung von Preßformteilen, als Filtermaterial für öl- und fetthaltige Wässer, als fasriger Bindestoff in der Agglomerationstechnik verwendet wird.

- Leerseite -